Ueber

Imidazole und Oxydationsprodukte von Ortho-Diaminen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Wilhelm Kopp
aus Odenheim (Baden).

ACAD. LUDOVIC. MAX.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Januar 1903.

Erlangen 1903.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

114

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. Otto Fischer.
Dekan: Herr Prof. Dr. E. Wiedemann.

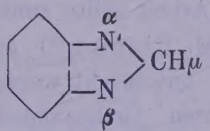
Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Zu den Condensationsprodukten, deren die aromatischen Orthodiamine fähig sind, gehören die sehr beständigen Imidazole, welche durch Einwirkung von Aldehyden, Carbonsäuren, deren Anhydride, Chloride und Amide auf Orthodiamine oder deren Substituenten entstehen. Auf diese Weisen erhielten Hobrecker[1]), Hübner[2]), Ladenburg[3]), Hinsberg[4]), O. Fischer[5]) und St. v. Niementowsky[6]) eine grosse Anzahl derartiger Verbindungen.

Die Imidazole bestehen aus einem Benzolkern und einem anliegenden fünfgliedrigen heterocyclischen Ring und besitzen die allgemeine Formel



Der fünfgliedrige Ring ist für diese Gruppe von Verbindungen charakteristisch und wurde daher Imidazolring

---

1) Ber. V. 920.
2) Ber. VIII. 471.
Annal. d. Chem. 208, 278.
209, 339.
210, 328.
3) Ber. VIII. 677. X. 1123.
4) Ber. XX. 1585.
5) Ber. XXV. 2711, XXVI. 201.
„ XXXII. 245, XXXIV. 930, 4202.
„ XXXV. 1258.
6) Ber. XXXII. 1456.

genannt. Bamberger[7]), der sich um die Aufklärung der Konstitution der Imidazole verdient gemacht hat, fand gemeinsam mit Berlé[8]), dass sich der Imidazolring nach der Baumann-Schotten'schen Benzoylirungsmethode aufspalten lässt. Diese Aufspaltung beschränkt sich aber, wie Niementowsky[9]) gezeigt hat, auf Glyoxalin und Benzimidazol.

O. Fischer und E. Fussenegger[10]) beobachteten nun anlässlich ihrer Untersuchungen über die Isomerieverhältnisse der Imidazole, dass nach Methylirung des Benzimidazols eine Aufspaltung durch Kochen mit Lauge leicht eintritt. Obgleich diese Methode ebenfalls keiner allgemeinen Anwendung fähig ist, — sie versagt schon, wie O. Fischer[11]) selbst mitteilt, bei Eintritt zweier Methylgruppen in den Kern oder von Methyl an das μ-Kohlenstoffatom — so gibt sie uns doch ein Mittel in die Hand, um zu den symmetrischen disubstituierten Orthodiaminen zu gelangen.

In vorliegender Arbeit sollte zunächst das bereits von O. Fischer und M. Rigaud[12]) angegebene N-Phenylbenzimidazol näher untersucht werden. Zur Darstellung desselben wurde vom Orthoamidodiphenylamin ausgegangen.

40 gr Orthoamidodiphenylamin wurden mit 80 gr Ameisensäure vier Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis eine Probe die rote Eisenchloridreaktion nicht mehr gab, dann die Ameisensäure abdestilliert, hernach das als hellgelbes Oel übergehende Produkt, welches beim Ab-

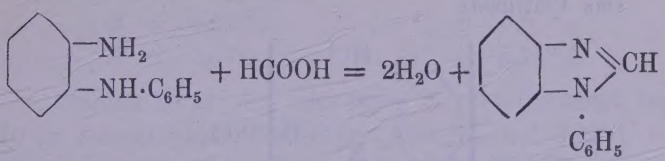
---

7) Annal. d. Chemie 273, 267.
8) Annal. d. Chemie 273, 342.
9) Ber. XXXII, 1460.
10) Ber. XXXIV, 936.
11) Ber. XXXIV, 4202.
12) Ber. XXXIV, 4204.

kühlen zu säulenförmigen Krystallen erstarrte (Ausbeute 39 gr).

Dies wurde aus verdünntem Holzgeist und Tierkohle oder besser aus siedendem Ligroin umkrystallisiert. Aus Ligroin scheidet es sich in konzentrisch gruppierten Nadeln ab, die oft auch zolllange dünne Nadeln wie Phtalsäureanhydrid darstellten. Aus Benzol kommt es in dicken, derben Krystallen heraus. Der Schmelzpunkt der Base wurde bei 97° C gefunden. Sie ist leicht löslich in Holzgeist und Alkohol, schwer in Wasser. Zum Unterschiede von Orthoamidodiphenylamin färbt sie sich mit Eisenchlorid nicht.

Der chemische Vorgang wird durch folgende Formel ausgedrückt:



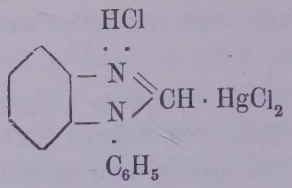
Die Analyse der exsiccatortrockenen Substanz gab:

0,1685 gr Substanz gab 22,2 ccm N bei 22° C und 742 mm Druck.

0,1863 gr Substanz gab 0,5475 gr CO_2 und 0,0832 gr H_2O.

Berechnet für: $C_{13}H_{10}N_2$	Gefunden:
C = 80,33 %	C = 80,12 %
H = 5,2 %	H = 4,96 %
N = 14,4 %	N = 14,55 %

Sehr leicht löslich ist das salzsaure Salz, welches mit Quecksilberchlorid in verdünntem Alkohol ein sehr schwer lösliches, voluminöses Doppelsalz bildet. Aus heissem verdünntem Alkohol wurden lange spiessige Krystalle erhalten.



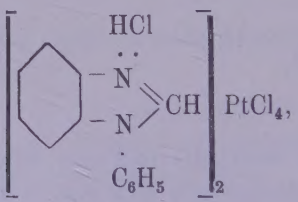
Das salzsaure Salz krystallisiert aus wenig absolutem Alkohol unter vorsichtigem Zusatz von Aether in farblosen, büschelförmigen langen Säulen oder Prismen.

Bei der Bestimmung des Quecksilbersalzes des N-Phenylbenzimidazols gab im Toluolbad getrocknet:

0,2666 gr Substanz 0,1289 gr HgS

Berechnet für: $C_{13}H_{11}N_2Cl_3Hg$ Gefunden:
Hg = 41,92% Hg = 41,68%

Das Platinsalz

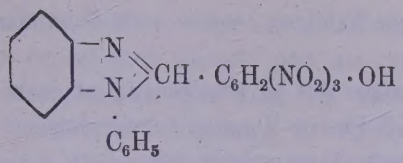


aus heisser verdünnter Salzsäure dargestellt, bildet rotgelbe, flache Prismen oder Blättchen, das aus heissem Wasser sich zuerst ölig abschied, beim Reiben aber erstarrte und dann flache Säulen bildete, aus verdünntem Alkohol lange, spiessige Krystalle.

0,1935 gr Substanz hinterliess beim Glühen im Tiegel 0,0474 gr Pt.

Berechnet für: $C_{26}H_{22}N_4Cl_6Pt$: Gefunden:
Pt = 24,42% Pt = 24,49%

Schwerlöslich ist das in verdünnter alkoholischer Lösung dargestellte Pikrat



welches in kugelförmigen gelben, aus feinen, haarförmigen Nadeln bestehenden sehr voluminösen Aggregaten sich abscheidet. Die ganze Lösung erstarrt gewöhnlich. Charakteristisch ist, dass die gelben Nadeln nach vier- bis sechstägigem Stehen nach und nach in Lösung gehen und sich nun derbe, schöne, hellgelbe Säulen abscheiden.

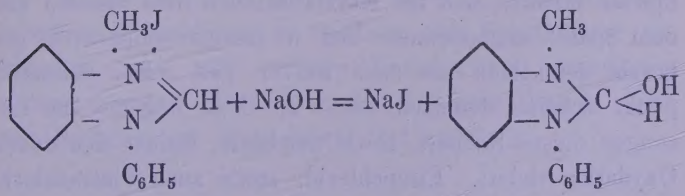
Die Analyse des Salzes lieferte folgendes Resultat:

0,1652 gr Substanz gab 0,3247 gr CO_2 und 0,0498 gr H_2O.

Berechnet für: $C_{19}H_{13}N_5O_7$	Gefunden:
C = 53,87%	C = 53,6 %
H = 3,07%	H = 3,34%

Werden 10 gr der Base mit 20 ccm Holzgeist und 10 gr Jodmethyl im Rohre drei Stunden auf 130° C erhitzt, so addiert die Base Jodmethyl. Die Lösung erstarrte beim Aufmachen der Röhre. Das Jodmethylat wurde aus heissem Wasser in schönen farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 200° C erhalten.

Die heisse Lösung des Jodmethylats scheidet mit Natronlauge die Carbinolbase als feste Masse ab, während aus verdünntem Alkohol farblose, flache Säulen vom Schmelzpunkt 168° C gewonnen werden.



Die Base löst sich in konzentrierter Schwefelsäure nach und nach violett auf. Die Färbung verschwindet

bei stärkerem Erhitzen, sowie auch beim Verdünnen mit Wasser.

Die Analyse des so erhaltenen Carbinols = N-Phenyl-N'methylbenzimidazolols gab im Toluolbad getrocknet mit

0,1481 gr Substanz 16,8 ccm N bei 23° C und 741 mm Druck,

0,1815 gr Substanz 0,4937 gr CO_2 und 0,1022 gr H_2O.

Berechnet für: $C_{14}H_{14}N_2O$	Gefunden:
C = 74,26 %	C = 74,13 %
H = 6,25 %	H = 6,25 %
N = 12,4 %	N = 12,38 %

Durch Kochen mit Natronlauge wird das Carbinol nur sehr langsam gespalten. Die Grösse des Radikales C_6H_5 wirkt verzögernd auf die Hydrolyse, was durch sterische Beeinflussung bedingt sein dürfte[13]).

Zur Hydrolyse wurde direkt das Jodmethylat verwendet.

10 gr, in möglichst wenig Wasser gelöst, wurden mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit überhitzten Wasserdämpfen destilliert. Dabei ging nur in geringer Menge ein dickes, schwer lösliches Oel über, welches mit Aether extrahiert wurde. Das Oel destillierte sehr hoch, wurde im Kältegemisch steif und zeigte geringe Tendenz zu krystallisieren. Krystalle wurden erhalten beim Filtrieren der ätherischen Lösung, indem sich farblose Krystallbäumchen an dem Filterrand festsetzten. An den Spitzen färbten sich die Krystallästchen bald violett, mit dem Spatel abgenommen und in Zimmertemperatur gebracht schmolzen sie nach kurzer Zeit. Der Schmelzpunkt scheint demnach unter 20° C zu liegen. Die Lösungen dieses Körpers, sowie der Salze, färben sich durch Oxydation violett. Eisenchlorid, sowie auch Platinchlorid

13) O. Fischer und M. Rigaud Ber. XXXIV, 4203.

und Salpetersäure, bilden einen tief violettroten Farbstoff. Die Substanz ist schwach basisch und als symmetrisches N-Phenyl-N'-methyl-o-phenylendiamin zu betrachten; ihr aus heisser verdünnter Salzsäure in farblosen Nadeln krystallisierendes Hydrochlorat gab exsiccatortrocken:

0,1604 gr Substanz gab 0,1003 gr AgCl

Berechnet für: $C_{13}H_{14}N_2 \cdot HCl$	Gefunden:
Cl = 15,10 %	Cl = 15,46 %

Die Ausbeute, welche nach diesem Verfahren sehr gering ist, wird auf 50 bis 60 % der Theorie gebracht, indem man entweder das Spaltungsprodukt aus der alkalischen Lösung direkt mit Aether extrahiert, wobei aber stets, um die Spaltung hervorzurufen, einige Zeit mit überhitztem Wasserdampf destilliert werden muss, oder indem man die überhitzte Wasserdampfdestillation tagelang, d. h. solange bis kein Diamin mehr übergeht, fortführt. Im letzteren Falle war die rückständige Lauge durch einen charakteristischen, terpenartigen Geruch ausgezeichnet. Es wurde deshalb auch diese mit Aether extrahiert, da man vermutete, dass durch Einwirkung der starken Natronlauge ein Oxydationsprozess stattgefunden habe und sich entweder ein den von Pinnow und Saemann [14]) und von O. Fischer und Fussenegger [15]) erwähnten durch Oxydation mit Permanganat erhaltenen Harnstoffderivaten ähnliches Produkt oder ein Phenazinderivat gebildet habe. Leider war nach dem Verdunsten des Extraktionsmittels so wenig eines schwach bräunlich gefärbten Oeles übrig, in welchem sich Kryställchen abschieden, dass eine weitere Untersuchung unterlassen werden musste. Sicher war das Oel kein Diamin, denn eine Reaktion mit Eisenchlorid trat nicht ein.

---

14) Ber. XXXII, 2191.

15) Ber. XXXIV, 939.

Ich versuchte nun durch Oxydation mit Bleioxyd zu einem derartigen Produkte zu kommen. O. Fischer und O. Heiler[16]) erhielten durch Destillation von Orthoamidodiphenylamin Phenazin.

Es wurde nun nach ihren Angaben 1 gr des symmetrischen N-Phenyl-N'-methyl-o-phenylendiamins mit der zehnfachen Menge Bleioxyd innig gemischt und aus einer Retorte vorsichtig destilliert. Dabei ging neben einer wässrigen Flüssigkeit und unter ammoniakartigem Geruche ein dickes gelbrotes Oel über, welches in der Vorlage zum Teil krystallinisch erstarrte. Das Oel wurde mit wenig Alkohol aufgenommen und die Krystalle abfiltriert. Dieselben wurden durch Sublimation gereinigt und bildeten dann feine hellgelbe Nadeln, welche den Schmelzpunkt 171° C zeigten und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe lösten, die beim Verdünnen mit Wasser in eine gelbe überging. Der Körper besass also dieselben Eigenschaften wie das Phenazin und wurde als dieses identifiztert.

Wegen der schweren Spaltbarkeit des N-Phenyl-N'-methylbenzimidazols wurde versucht durch Nitrierung des Phenylbenzimidazols zu einem leichter spaltbaren Carbinol zu gelangen.

Nitrierung von Imidazolen wurde zuerst von Bamberger und Berle[17]) ausgeführt und zwar beim Benzimidazol. Ich habe dieselben Bedingungen wie jene Forscher eingehalten und zwar wurden 5 gr N-Phenylbenzimidazol in 25 ccm konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,41 gelöst und in 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure unter Kühlung in Eiswasser so eingetragen, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nie über 30° C stieg.

16) Ber. XXVI, 383.

17) Annal. der Chem. 273, 340

Nun wurde mit Wasser bis zur beginnenden Ausscheidung verdünnt und sofort mit Ammoniak übersättigt. Nach kurzer Zeit hatte sich der entstandene Niederschlag etwas zusammengeballt, wurde auf einem glatten Filter abfiltriert und ausgewaschen. Auf einem Thonteller wurde die Hauptmenge der Feuchtigkeit entfernt und alsdann die Masse mit verdünntem Alkohol ausgekocht. Aus dem alkoholischen Filtrate schied sich ein Körper in voluminösen Flocken ab, welcher sich unter dem Mikroskop als feine, meist konzentrisch gruppierte Nädelchen erwies. Dieselben abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert, bildeten lange, feine, konzentrisch gruppierte Nadeln, welche die ganze Lösung zum Erstarren brachten und nach dem Absaugen einen dichten Filz bildeten. Im Xylolbad getrocknet hatten sie den Schmelzpunkt 259° C. (Ausbeute gering 0,3 gr).

Bei der Analyse dieses Körpers gab

0,2098 gr Substanz 37,1 ccm N bei 23° C und 745 mm Druck.

Berechnet für: $C_{13}H_8N_4O_4$	Gefunden:
N = 19,71 %	N = 19,54 %

Hieraus wurde gefolgert, dass der Körper ein Dinitroprodukt des N-Phenylbenzimidazols darstellt, wobei die Nitrogruppen an einem Kern sich befinden oder auf beide Kerne verteilt sein können.

Der grössere im verdünnten Alkohol ungelöst gebliebene Teil wurde in Eisessig heiss gelöst und etwa 10 % Wasser zugegeben. Beim Erkalten schieden sich zu Warzen gruppierte, feine Nädelchen ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisieren im Xylolbad getrocknet, bei 224° C schmolzen.

Auch bei diesem Körper wurde der gleiche Stickstoffgehalt gefunden wie bei dem Vorigen, denn

0,1418 gr Substanz gab 24,7 ccm N bei 18° C und 738 mm Druck.

Berechnet für: $C_{13}H_8N_4O_4$	Gefunden:
N = 19,71 %	N = 19,52 %

Demnach muss angenommen werden, dass diese Substanz ebenfalls ein Dinitroprodukt ist, mithin ein Isomeres des erst erhaltenen bei 259° C schmelzenden Körpers darstellt. (Ausbeute 1,3 gr).

Wegen der geringen Ausbeute, welche wohl auf die Bildung mehrerer Nitrokörper zurückzuführen ist, unterblieb die Ueberführung in ein Carbinol.

Um das symmetrische N-Phenyl-N'-methyl-o-phenylendiamin weiter zu charakterisieren, versuchte ich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid zu Acetyl- bezw. Benzoylverbindungen zu gelangen. Hierbei erhielt ich folgende Resultate:

I. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf N-Phenyl-N'-methyl-o-phenylendiamin.

Molekulare Mengen Essigsäureanhydrid und N-Phenyl-N'-methyl-o-phenylendiamin liess ich kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches schied sich ein schwer löslicher, weisser Körper ab, welcher aus gut ausgebildeten würfeligen Kryställchen bestand. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schieden sich farblose, flache, zu federartigen Gebilden vereinigte Nädelchen ab. Dieselben sind in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich, färben sich an der Luft leicht rötlich und schmelzen bei 181° C.

0,2009 gr Substanz im Toluolbad getrocknet gab 20,8 ccm N bei 18° C und 744,5 mm Druck.

Berechnet für: $C_{15}H_{16}N_2O$	Gefunden:
N = 11,69 %	N = 11,71 %

II. Einwirkung von Benzoylchlorid auf das disubstituierte Orthodiamin.

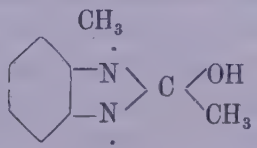
Lässt man molekulare Mengen Benzoylchlorid und N-Phenyl-N'-methyl-o-phenylendiamin unter Zusatz von Natronlauge aufeinander einwirken, so tritt geringe Erwärmung ein und auf Zusatz von Wasser entsteht ein weisser Niederschlag, welcher in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Aus verdünntem Alkohol schieden sich gut ausgebildete, rautenförmige Blättchen ab. Der Schmelzpunkt war 164° C. Auch dieser Körper nimmt an der Luft Rosafärbung an.

0,1922 gr im Toluolbad getrockneter Substanz gab 16,4 ccm N bei 20° C und 743,5 mm Druck.

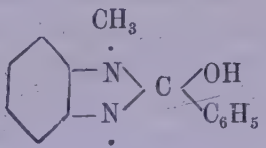
Berechnet für: $C_{20}H_{18}N_2O$ Gefunden:

$N = 9{,}29\ \%$ $N = 9{,}54\ \%$

Ich hatte Dianilide erwartet, wurde aber durch diese Befunde belehrt, dass entweder Monanilide oder die isomeren Carbinole entstanden waren. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnte festgestellt werden, dass Letztere sich gebildet hatten, da eine Spaltung in die Komponenten nicht konstatiert werden konnte. Den beiden Körpern dürften demnach folgende Formeln zuerkannt werden:



μ-Methyl-N-phenyl-N'-methyl-benzimidazolol



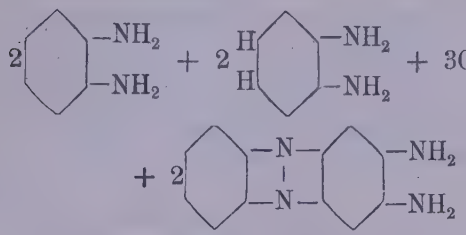
μ-Phenyl-N-phenyl-N'-methyl-benzimidazolol.

Die im Vorigen erwähnte Reaktion des N-Phenyl-N'-methyl-o-phenylendiamins mit Eisenchlorid eine charakteristische Färbung zu geben, ist eine allgemeine für alle Orthodiamine. Die Färbung ist eine so intensive und scheidet meist bei längerem Stehen Nädelchen ab, dass sie schon frühe Anlass zur Untersuchung der entstandenen Oxydationsprodukte gab. Die Untersuchungen haben ergeben, dass es Körper sind, die in verschiedene Farbstoffklassen gehören.

Schon Peter Griess[1]) beobachtete beim Versetzen der salzsauren Lösung von Orthophenylendiamin mit Eisenchlorid die tiefrote Färbung und Abscheidung roter Nädelchen. In der mit Ammoniak abgeschiedenen Base vermutete er eine Neue von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_4$ und fand auch seine Vermutung bestätigt. Später behauptete C. Rudolph[2]), dass die nach den Angaben von P. Griess dargestellte Base sauerstoffhaltig sei und schrieb ihr die Formel $C_{24}H_{18}N_6O$ zu. Ebenso bestätigte F. Wiesinger[3]) ein sauerstoffhaltiges Produkt. O. Fischer und E. Hepp[4]) fanden aber die von P. Griess vermutete Formel als richtig, indem sie nachwiesen, dass

1) Ber. V, 202.
Journal f. prakt. Chem. 3, 142.
2) Ber. XII, 2212.
3) Annal. d. Chem. 224, 353.
4) Ber. XXII, 355.
Ber. XXIII, 841 u. 2789.

durch die Oxydation zwei Moleküle des Diamins unter Abspaltung von sechs Atomen Wasserstoff vereinigt werden und das entstandene Produkt Diaminophenazin darstellt. Die Reaktionsgleichung wäre demnach folgende:

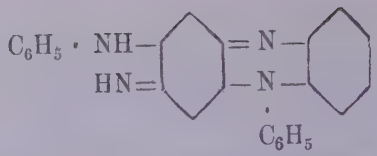


Vor Kurzem haben nun F. Ullmann und F. Mauthner [5]) gezeigt, dass je nachdem das Reaktionsgemisch mehr oder weniger salzsauer ist, neben Diaminophenazin noch Aminooxyphenazin entsteht. Sie erhielten das letztere Produkt aus der Mutterlauge der mit Natronlauge abgeschiedenen Base durch Ansäuern mit Essigsäure und erklären die widersprechenden Litteraturangaben wie folgt:

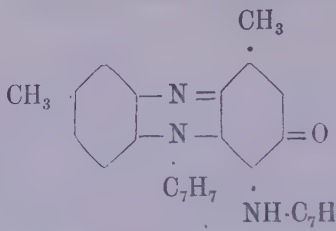
„Rudolph, der das direkte Oxydationsprodukt analysiert hat, fand es sauerstoffhaltig, weil dasselbe eben aus einem Gemisch von Aminooxy- und Diamino-Phenazin bestand. Fischer und Hepp dagegen zersetzten die wässrige Lösung des Oxydationsproduktes durch Eingiessen in warmes Ammoniak, wodurch nur das Diaminophenazin ausgefällt wird, während das Aminooxyphenazin in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt."

Als ein weiteres Oxydationsprodukt bemerkte M. Schöpf [6]) bei der Oxydation von Orthoamidodiphenylamin mit Eisenchlorid die Bildung brauner Nädelchen mit grünem Reflex, welche erst von O. Fischer und O. Heiler [7]) und A. Dischinger [8]) als salzsaures Anilidobenzolindulin (Anilidoaposafranin) erkannt wurden.

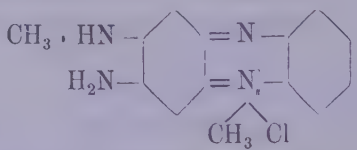
5) Ber. XXXV, 4302.
6) Ber. XXIII, 1843.
7) Ber. XXVI, 381.
8) Ber. XXIX, 1602.



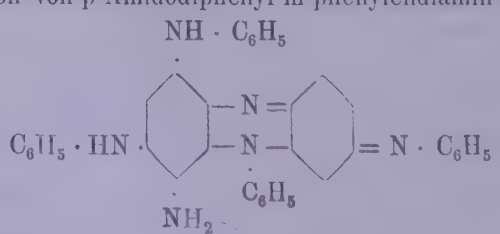
O. Fischer und L. Sieder [9]) erhielten bei der Oxydation von m-p-Toluylendiamin einen sauerstoffhaltigen Körper, welcher später ebenfalls von O. Fischer und O. Jonas [10]) als ein Rosindon identifiziert wurde.



O. Fischer und O. Heiler [11]) konstatierten auch durch Oxydation von o-Monomethylphenylendiamin die Bildung einer Azoniumbase, analog der Bildung von Safraninen bei der Oxydation gewisser o-Diamine.



Ferner wiesen sie die Entstehung eines Indulins durch Oxydation von p-Amidodiphenyl-m-phenylendiamin [12]) nach.



9) Ber. XXIII, 3798.
10) Ber. XXVII, 2782.
11) Ber. XXVI, 380.
12) Ber. XXVI, 384.

Vor Kurzem haben nun O. Fischer und E. Fussenegger[13]) bei der Untersuchung des symmetrischen Dimethyl-o-phenylendiamins ebenfalls eine Rotfärbung beobachtet. Sie schreiben:

„Charakteristisch ist das Verhalten gegen Eisenchlorid. Versetzt man eine nicht zu konzentrierte Lösung der Base in Salzsäure mit Eisenchlorid, so färbt sich die Lösung schön rot, und nach kurzer Zeit scheiden sich grünmetallisch schimmernde Blättchen eines eisenfreien salzsauren Salzes ab, das in Wasser leicht löslich, in Alkohol schwer löslich ist. Die Base ist gelb."

Die Untersuchung dieses Farbstoffes soll den zweiten Teil vorliegender Arbeit bilden.

Um zu dem Oxydationsprodukt des symmetrischen Dimethyl-o-phenylendiamins zu gelangen, wurde vom Orthonitranilin ausgegangen, dieses mit Zinn und Salzsäure reduziert, nach dem Uebersättigen mit Natronlauge möglichst heiss mit siedendem Benzol ausgeschüttelt und rasch im Scheidetrichter getrennt. Aus der filtrierten Benzollösung schied sich nach längerem Stehen das o-Phenylendiamin ab.

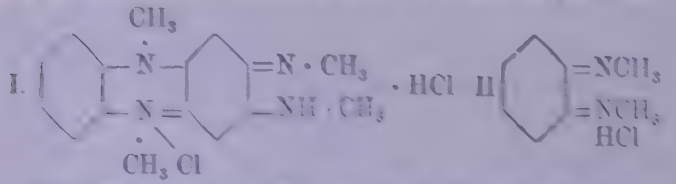
50 gr auf diese Weise gewonnenes o-Phenylendiamin wurden mit 100 gr reiner Ameisensäure am Rückflusskühler ca. 4 Stunden im Sieden erhalten, bis mit Eisenchlorid keine rote Färbung mehr eintrat. Alsdann wurde die überschüssige Ameisensäure abdestilliert und schliesslich das gebildete Benzimidazol übergetrieben, welches alsbald in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Das Benzimidazol wurde fein zerrieben und nach den Angaben von O. Fischer und E. Fussenegger[14]) im Rohre vollständig methyliert und hydrolisiert. Die über Aetzkali gut getrocknete Base wurde fraktioniert und die Fraktion von 145 bis 155° C besonders aufgefangen (Ausbeute 40 gr).

13) Ber. XXXIV, 938.

14) Ber. XXXIV, 936.

Das so erhaltene, fast farblose Oel, welches symmetrisches Dimethyl-o-phenylendiamin darstellte, wurde mit verdünnter Salzsäure in dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser gelöst und allmählich eine konzentrierte Eisenchloridlösung zugegeben. Bis zum folgenden Tag sich selbst überlassen, hatten sich die von O. Fischer und E. Fussenegger (l. c.) erwähnten grün schimmernden Blättchen abgeschieden, welche abgesaugt und mit wenig verdünnter Salzsäure gewaschen wurden. Zum Filtrat wurde immer wieder Eisenchloridlösung zugegeben, bis keine Abscheidung des Farbstoffes mehr erfolgte. Aus 40 gr des disubstituierten Diamins wurden auf diese Weise 40 gr des Farbstoffes erhalten. Aus 50% Alkohol umkrystallisiert, bildete der Körper schöne metallisch grün schimmernde Blättchen eines salzsauren Salzes (Ausbeute 33 gr). Da das Eisen sehr hartnäckig an der Substanz haftete, musste sie oft umkrystallisiert werden, bis sie analysenrein war.

Aus dem Verhalten des salzsauren Salzes wurde angenommen, dass eine Azoniumverbindung vorliegt, da die Base durch Ammoniak fast nicht, durch Natriumcarbonat nur sehr langsam gefällt wird. Letztere Fällung konnte auch das kohlensaure Salz der Base darstellen. Die durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base ist gelb und äusserst zersetzlich, so dass sie nicht im reinen Zustande erhalten werden konnte. Es wurden nun für das salzsaure Salz folgende Konstitutionsformeln in Betracht gezogen:



Die Bildung eines Körpers nach II ist nicht wahrscheinlich.

Die Analysen des salzsauren Salzes ergaben keine richtigen Resultate weder Chlor- noch Stickstoff- noch

Kohlenwasserstoffbestimmungen. Am nächsten standen sie der Formel I bei Annahme von einem Molekül Krystallwasser. Im Toluolbad getrocknet war nur eine geringe Abnahme des Gewichtes der Substanz zu bemerken, während im Xylolbad bei mehrstündigem Trocknen ein Gewichtsverlust bis 5 % eintrat, welches einem Molekül Krystallwasser entsprechen würde. Hierbei schien jedoch ausser Krystallwasser Salzsäure aus dem Molekül entwichen zu sein, denn die Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0,1648 gr im Toluolbad getrocknete Substanz lieferte 0,1244 gr AgCl.

II. 0,2015 gr im Xylolbad getrocknete Substanz lieferte 0,1549 gr AgCl.

Berechnet für: $C_{18}H_{20}N_4Cl_2 \cdot H_2O$	Gefunden:
Cl = 19,84 %	I. Cl = 18,67 %
$C_{18}H_{20}N_4Cl_2$	
Cl = 20,89 %	II. Cl = 19,00 %

Obige Vermutung trat ebenfalls deutlich zu Tage bei den Stickstoffbestimmungen, indem die im Toluolbad getrocknete Substanz 14,46 % N, die im Xylolbad getrocknete jedoch 17,64 % N ergab. Berechnet wurde 15,72 % N und 16,55 % N. Auch mit exsiccatortrockener Substanz wurde stets ein zu geringer Prozentsatz an Chlor und Stickstoff gefunden.

I. 0,1617 gr Substanz gab 0,117 gr AgCl.

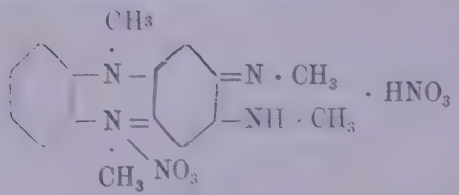
II. 0,2088 gr Substanz gab 0,1532 gr AgCl.

I. 0,1824 gr Substanz gab 24,5 ccm N bei 20° C und 743 mm Druck.

II. 0,1497 gr Substanz gab 20,1 ccm N bei 21° C und 741 mm Druck.

Berechnet für: $C_{18}H_{20}N_4Cl_2 \cdot H_2O$	Gefunden:
Cl = 19,84 %	I. Cl = 17,89 %
	II. Cl = 18,14 %
N = 15,72 %	I. N = 15,01 %
	II. N = 14,90 %

Zur Ueberführung des salzsauren Salzes in das salpetersaure wurden molekulare Mengen des Farbstoffes und Silbernitrat in wässriger Lösung heiss zusammen gegossen, einige Zeit im Sieden erhalten und rasch vom gebildeten Chlorsilber abfiltriert. Beim Erkalten schieden sich gut ausgebildete, derbe Nadeln mit grünem metallischem Glanz ab. Dieselben sind in Wasser etwas schwerer löslich als das salzsaure Salz. Die Stickstoffanalysen dieses Salzes stimmten auf die schon beim salzsauren Salz angenommene Formel I ohne Krystallwasser:



Die Resultate waren mit im Toluolbad getrockneter Substanz:

I. 0,2125 gr Substanz gab 42,2 ccm N bei 19° C und 732 mm Druck.

II. 0,2137 gr Substanz gab 41,9 ccm N bei 20° C und 724,5 mm Druck.

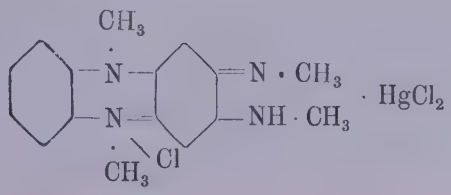
Berechnet für: $C_{16}H_{20}N_6O_6$	Gefunden:
N = 21,43%	I. N = 21,96%
	II. N = 21,37%

Ferner wurde das Quecksilberchloriddoppelsalz hergestellt, indem molekulare Mengen des Farbstoffes und Quecksilberchlorid in wässriger Lösung heiss zusammengegossen wurden. Dasselbe kommt in guter Ausbeute beim Erkalten in grünen metallisch schimmernden Nädelchen heraus, welche eine blauviolette Fluoreszenz zeigen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem dieses Salz schwer löslich ist, wurde es rein erhalten.

Die Quecksilberbestimmung gab folgende Zahlen:
0,2360 gr Substanz gab 0,0895 gr HgS

Berechnet für: $C_{16}H_{19}N_4Cl_3Hg$ Gefunden:
Hg = 32,81 % Hg = 32,93 %

stimmte also ebenfalls auf ein nach Formelbild I konstruirtes Doppelsalz



Diese Resultate lassen die Formel I als wahrscheinlich erscheinen. Ein Beweis, ob der Farbstoff durch Oxydation eines Moleküls des Orthodiamins unter Chinonimidbildung oder durch Zusammentreten zweier Moleküle zu einem phenazinartigen Körper entstanden war, konnte erst durch Ermittlung der Spaltungsprodukte bei der Reduktion erbracht werden.

Die Reduktion des Farbstoffes wurde durch Vorversuche mit Zinkstaub in neutraler Lösung und mit Zinn und Salzsäure versucht. Bei der Reduktion mit Zinkstaub färbte sich die tiefrote Lösung grün, wurde aber, sobald das reduzierende Agens abfiltrirt war oder sich zu Boden gesetzt hatte, von der Oberfläche der Flüssigkeit aus rasch wieder rot.

Besser verlief die Reduktion mit Zinn und Salzsäure, indem unter den im Folgenden angegebenen Bedingungen keine Grünfärbung auftrat, sondern direkt eine schwach gelb gefärbte beständige Lösung entstand. Dabei wurde folgendermassen verfahren:

5 gr des Farbstoffes wurden in circa 50 ccm mässig verdünnte Salzsäure bei stetem Ueberschuss von Zinn und unter zeitweiligem Zufügen von konzentrierter Salzsäure

nach und nach eingetragen und auf dem siedenden Wasserbade zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit reduziert. Vom überschüssigen Zinn abgegossen und auf dem Wasserbade langsam erkaltet, hatten sich weisse Krystalle abgeschieden, die oft warzenförmig zusammengesellt waren. Von der stark salzsauren Lösung wurde abgesaugt und die Krystalle, welche das Zinndoppelsalz des Reduktionsproduktes darstellten, mit wenig verdünnter Salzsäure gewaschen. Es sind kurze, farblose, nach beiden Seiten schräg zugespitzte Nädelchen, welche einige Zeit aufbewahrt sich gelblich färben und verwittern. (Ausbeute 7,5 gr). Da sich das Zinndoppelsalz durch Natronlauge nur sehr schwer spalten lässt, wurde es über gebranntem Kalk von anhaftender Salzsäure befreit, in Wasser heiss gelöst und durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Durch Verjagen des Schwefelwasserstoffs aus der vom Schwefelzinn abfiltrierten gelben Lösung suchte ich nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade zu dem salzsauren Salz der Reduktionsbase zu gelangen. Die Flüssigkeit färbte sich jedoch bald grün und ging beim Eintrocknen in rote amorphe Massen über. Deshalb wurde die entzinnte Lösung sofort mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und vier- bis fünfmal mit absolutem Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung, mit Alkali scharf getrocknet, schied nach dem Einengen auf circa 15 ccm beim Stehen im Exsiccator weisse Krystallwärzchen ab, von welchen die überstehende Aetherlösung bald abgegossen wurde. (Ausbeute 1—2 gr). Trotz Aufbewahren über Schwefelsäure im evakuierten Exsiccator nimmt der Körper eine gelbliche Farbe an, da derselbe sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und den Sauerstoff der Luft ist. An der Luft zerfliesst er und verwandelt sich in schwarzbraune Massen. Sehr charakteristisch für diesen Körper ist, dass die mit Salzsaure angesäuerte Lösung sowohl mit Eisenchlorid, wie mit Salpetersäure

und Platinchlorid eine intensive Grünfärbung gibt. Er stellt kurze derbe Nadeln dar, die zu Warzen vereinigt sind, sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Benzol schwer und in Ligroin sehr schwer lösen und bitteren Geschmack besitzen. Beim Reiben leuchten die Krystalle, zeigen also Reibungsluminiszens. F. P. = 118° C.

Zur Analyse wurden die Krystalle aus absolutem Aether umkrystallisiert, durch Kochen mit wenig absolutem Aether abgewaschen, zerrieben und über Nacht im evakuierten Exciccator belassen.

0,1785 gr Substanz gab 28 ccm N bei 20° C und 743 mm Druck.

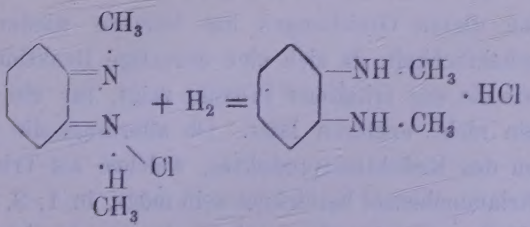
0,1678 gr Substanz gab 0,4595 gr CO_2 und 0,1200 gr H_2O.

Berechnet für: $C_{15}H_{19}N_3$	Gefunden:
C = 74,60 %	C = 74,68 %
H = 7,95 %	H = 7,94 %
N = 17,45 %	N = 17,53 %

Als zweites Reduktionsprodukt konnte Methylamin nachgewiesen werden.

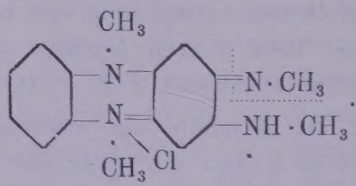
Aus diesen Resultaten wurden folgende Schlüsse gezogen:

Formel II kann nicht angenommen werden, da sonst bei der Reduktion das Ausgangsmaterial, das symmetrische Dimethyl-o-phenylendiamin, zurückerhalten werden müsste.

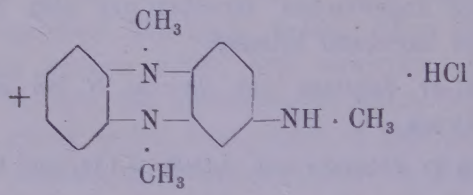


Formel I dürfte somit erwiesen sein, da der Reduktionsvorgang sich durch folgende chemische Gleichungen ausdrücken lässt.

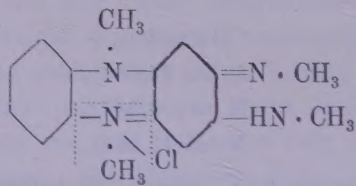
I.



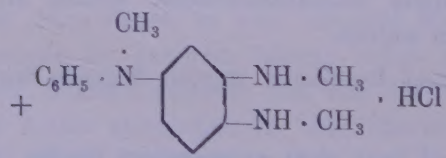
$\cdot HCl + 2H_2 = CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$



II.



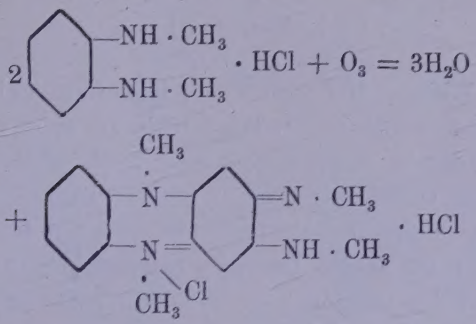
$\cdot HCl + 2H_2 = CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$



und somit die Bildung mit der Analyse prozentisch gleich zusammengesetzter Körper gefunden ist.

Von diesen Gleichungen hat letztere wieder mehr Wahrscheinlichkeit, da sich eine derartige Reaktionsfähigkeit, wie sie das erhaltene Produkt zeigt, für ein Hydrophenazin nicht erklären lässt. Ob allerdings die Amidogruppen des Reduktionsproduktes, welches als Trimethylphenyltriaminobenzol bezeichnet sein möge, in 1, 2, 3 oder 1, 3 4 Stellung zueinander stehen, konnte bis jetzt noch nicht festgestellt werden.

Die Entstehungsgleichung des Farbstoffes ist also folgende:



Die vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der k. bayer. Universität Erlangen auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Dr. O. Fischer ausgeführt und sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer für die mir jederzeit mit Rat und That erteilte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Hermann Kopp, bin evangelischer Konfession und wurde am 5. März 1875 als Sohn des Apothekers Edmund Kopp und seiner Ehefrau Maria, geb. Jauch, zu Odenheim, Amt Bruchsal (Baden), geboren. Meine Eltern siedelten Weihnachten desselben Jahres nach Freiburg i. B. über. Daselbst besuchte ich die Volksschule und das humanistische Gymnasium und erhielt 1892 den Berechtigungsschein zum Einjährig-freiwilligen Dienst Oktober 1892 trat ich in der väterlichen Apotheke zu Freiburg i. B. in die Lehre und bestand im September 1895 das Gehilfenexamen vor der Prüfungskommission zu Karlsruhe in Baden mit der Note „gut“. Meine Konditionszeit verbrachte ich in Freiburg i. B., Lübeck, Kiel, Magdeburg und auf Norderney. Wintersemester 1898/99 begann ich zu Freiburg i. B. mein Universitätsstudium und erwarb mir im Mai 1900 vor der pharmazeutischen Prüfungskommission zu Freiburg i. B. den Approbationsschein mit dem Prädikate „sehr gut“. Nachdem ich Ende Juli des Sommersemesters 1900 ebendaselbst das Verbandsexamen des deutschen Chemikerverbandes bestanden hatte, bezog ich Wintersemester 1900/01 die hiesige Universität und liege seitdem den weiteren Studien der Chemie ob, wovon die letzten drei Semester der Ausführung vorliegender Arbeit gewidmet waren.